

⑫特許公報(B2)

昭54-29996

⑤Int.Cl.²B 01 J 8/34
C 07 C 121/32

識別記号

⑤日本分類

13(7)C 33
16 B 682

庁内整理番号

6639-4G
7731-4H

④④公告 昭和54年(1979)9月27日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑤④化学反応の方法ならびにアクリロニトリルの製造方法

⑥①特 願 昭47-5163

⑥②出 願 昭47(1972)1月10日 5
公 開 昭47-27876

⑥③昭47(1972)10月30日

優先権主張 ⑥④1971年1月12日⑥⑤イギリス(GB)⑥⑥1485/71

⑥⑦発 明 者 出願人に同じ 10

⑥⑧出 願 人 ミカイル・ガブリロビッチ・スリ
ンコ
ソビエト連邦シベリア・アカデム
ゴロドク・ノボシビルスク72オ
ウリツア・ペーボドスカゴ2 15

⑥⑨代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

⑥⑩特許請求の範囲

1 熱交換手段を設けた反応器中に存在する触媒
粒子の流動床中にガス状反応体を通過させること
からなる化学反応の実施方法であつて、前記流動
床中にそれぞれコイル状の硬質材料からなる複数
個の充填物要素を含有させ、このコイル状の硬質
材料の全容積を前記流動床によつて占められる全
容積の2ないし12%とし、かつ反応器を通過す
るガス状反応体の置換速度を流動床の触媒粒子の
同伴速度の0.25ないし0.95倍とすることを特
徴とする化学反応の実施方法。 20

発明の詳細な説明

本発明は流動化床内で化学反応を実施する方法 30
に関する。

ガス相にある反応体が、接触的特性を通常有す
る微粉碎された固体物質の流動化床と接触される
ガス/固体の不均一相において化学反応を実施す
るために、流動化技術が、特に触媒の存在下で成 35
功裡に用いられうることが知られている。流動化
という便利のために、この技術は化学品製造業特

2

に石油工業において広く用いられる。

しかし、反応熱を精確に除去するという微妙な
問題のため、当該の反応が著しく発熱性である場
合、この技術を実施するのに、時には重大な困難
5 が伴う。事実、しばしば非常にせまい範囲をなす
最適な限界内に温度を保つことは非常に困難であ
ることが判つており、最適な結果を得ることは温
度を精確に保つことにかかつている。反応によつ
て発生する熱を除去するのを助成することをまさ
10 に目的として反応槽内に冷却手段を設備すること
が提案されているのは上記の理由による。しかし
このやり方は不十分であることがしばしば見出さ
れている。なぜならば他の因子は理論的な値に対
して触媒の活性ならびに選択性をかなり低下する
15 からであり、理論値は化学量論によつて期待され
るであろうものでなく、より正確には熱と物質と
の移動にかかわるすべての障害のない理想的な条
件下で得られる速度論的データから期待されるで
あろうものを意味するものと理解される。この活
性ならびに選択性の低下は、他にも因子はあるが、
接触床の稀薄相と濃密相との間の不十分な物質交
換により、接触床内に不均一性のあることにより、
また寸法の増大したガス気泡の形成ならびに合着
により惹起される。例えば「迂回」(「by-passing」)
20 および「逆混合」の名称で知られる現象もまた障
害となる。「迂回」は反応体が接触槽内にあまり
にも急速に流入することに関連する活性低下の原
因となる。「逆混合」の場合、反応器の入口から
出口へと正規に移動する代りに、反応体および生
成物が逆方向に戻り、その結果予期したより長い
滞留時間を持ち、反応体および特に反応生成物の
分解が幾分増大し、従つてそれに対応して選択性
が低下するという必然的結果をむ。このため、流
動化床は格子、水平の、垂直のあるいは斜めの棒
あるいは管、邪魔板および他の充填物例えばラン
30 ヒリング、ベルルサドル等を有すべきことが提案
されてきた。これらの種々の手段は流動接触の結

3

果を向上させるが、さらに改良の余地がある。

従つて化学反応の場合流動接触法に対する改良を行うのが本発明の目的である。

本発明に従うに、流動化より特定の熱交換手段と充填物との入った反応器内での接触的流動化により化学反応を行う方法であつてしかも使用される充填物が硬質材料でできたコイル状物 (windings) であり、その材料の容積が操作条件下で触媒によつて占められる容積の2ないし12%、望ましくは3ないし10%であること、および反応器を通過するガス状成分の移動速度が、流動化された触媒粒子の同伴速度の0.25ないし0.95倍、望ましくは0.4ないし0.9倍であることを特徴とする方法が提供される。

本発明に従つて用いられるコイル状物は、不活性でありあるいはガス状反応体に関して接触的活性のある硬質材料からなる。この物質は流動化接触粒子により惹起される摩蝕と反応条件例えば温度ならびに圧力との双方に耐えるように選択された物質でなければならない。従つて特定ないづれの場合においても、物質の性質は特定の反応ならびにまた反応の行なわれる条件に適合されねばならず；例えばガラス、陶磁器材料および不活性なあるいは接触的活性のある金属および金属合金が用いられてよい。

充填物として従来用いられる細い針金の格子とは対照的に、本発明に従つて用いられるコイル状物は、それが反応器内に積み上げられる時著しい変形を行なわないように、例えば少なくとも0.4ミリの直径をもつ硬質材料からなる。

1本発明に従つて用いられるコイル状物はその一巻きの間を触媒粒子が自由に通過するのを可能ならしめるよう、流動化触媒粒子の寸法の少なくとも20倍である間隔だけ一巻きが互いに離れている。他方所与の寸法の反応器については、コイル状物の寸法つまり直径と長さとは、熱交換手段の壁との間の最短の間隔において少なくとも二つのコイル状物が互いに接して置かれうるようなものであるべきである。加えてコイル状物の形状は互いに喰い込むことが無視可能に少なくあるいは不可能でさえあるようなものでなければならない。コイル状物の一巻きの形状は例えば円、卵型、あるいは多角形であつてよい。

本発明の方法で用いられる流動化触媒は流動接

4

触で通常用いられる粒子寸法を有してよい。最適の結果を得るためには、触媒粒子の粒度の範囲はできるだけ狭くなければならない。

熱交換手段は液状あるいはガス状の熱交換流体が通過する管あるいは管束から通常のごとく構成されてよい。これらの数および空間的配置は当該の反応の発熱性あるいは吸熱性に依存する。

本発明で用いられるコイル状物は、操作条件下で触媒のために確保される反応器の帯内に規則的あるいは不規則的に積み重ねられてよく、唯一つの必要事項はコイル状物の容積が既に述べたことく操作条件下の触媒の容積の2ないし12%、望ましくは3ないし10%を占めるべきである。

物質の有効熱交換係数が高いように、本発明に従つて用いられるコイル状物の入った反応器内での触媒粒子の流動化は、触媒の流動化粒子の同伴速度の0.25ないし0.95、望ましくは0.4ないし0.9倍の移動速度をガス状成分に与えることにより実施されるべきである。

本発明に従つて提案される手段は、流動化触媒粒子と熱交換手段の壁との間の軸方向ならびに半径方向の熱交換を低減することなく、「逆混合」を著しく減少する。さらにまた流動化床の均一性は著しく改良され、また反応器内のガス循環の攪乱は著しく減少される。

本発明の方法は工業的規模で用いられうる。この方法の提供する利点には、反応のために用いられる反応体の転化率の改良ならびに所望の反応生成物についての効率の改良のみならず、反応器内で可能な高いガス線速度による反応器の生産率の増加もある。さらに本発明のコイル状物については、パイロットの規模あるいは工業的規模において操業される反応器についてパラメーターを、実験室的反応器を出発点として計算することは一層容易であるが、このことを現在知られている技術にて行うことは困難である。

本発明の方法の以下の例はプロピレンとアンモニアとからアクリロニトリルを合成することに関する。しかし本発明の方法はより広汎な範囲を有した流動化床で実施されうるすべての反応例えばナフタレンの無水フタル酸への；ベンゼンの無水マレイン酸への；エチレンおよびプロピレンの対応する酸化物への；エチレンおよびプロピレンへのそれぞれアクロレインおよびメタアクロレ

5

インへのあるいはそれぞれアクリル酸またメタクリル酸への；およびイソブテンのアンモニアとのメタクロニトリルへの接触酸化およびその他；飽和炭化水素のオレフィンまたはポリオレフィンへの接触脱水素；および塩酸の酸化による塩素の製造およびその他に原則的に適用可能である。

例1 および例2における試験のために用いられる接触流動化反応器は厚さ3ミリのステンレス鋼の薄板からできている。この反応器は直径300ミリと高さそれぞれ1メートル、1メートルおよび1.5メートルとを有する（底部から頂部に向つて）連続した三つの円筒部からなる。

低部の二つの部分のいづれにおいても、外部ケーシング（底部における40ミリ/44ミリの直径と中間部における42ミリ/48ミリの直径とを有する）と、直径6ミリ/10ミリの管からなる内部の中央通路とを包含する軸方向冷却器により冷却が行なわれる。これらの部分はすべてステンレス鋼製である。すべての冷却管は長さ1メートルであり、計量ポンプにより蒸留水が供給される。ガスは反応器の基底において焼結ステンレス鋼板により分配される。

ガスは頂部に備えられた外部サイクロンによつて塵埃が存在しない。しかも集められた触媒の粒子は底部すなわち焼結分配器の上方に、スタンドパイプを通つて再循環される。

供給混合物はプロピレン、アンモニアおよび水と圧縮機により供給される空気とからなる。

反応生成物の単離は従来の冷却技術、硫酸での中和ならびに中性のガスの水中への吸収により行なわれる。

触媒はベルギー特許第622,025号の例6に従つてつくられる。この触媒は鉄およびアンチモン塩のアンモニアでの沈澱により得られ、Sb/Feの原子比は1.67/1である。触媒は40ないし150ミクロンの粒子寸法を有する。

例 1

上記に述べた反応器内で四つの試験が行なわれた；

- (a) 充填物なしで；
- (b) 千鳥に配置されて機械的にさん孔された直径3ミリの小孔を有する厚さ1ミリのステンレス鋼板からそれぞれができていた邪魔板を設けて。これらの邪魔板は冷却管上に配列されかつ点熔

6

接により固定される。これらの間隔はそれらの数によつて変化する。

- (c) 一巻きの直径を40ミリとしてまた一巻きの間隔を10ミリとして巻いて、径2ミリのステンレス鋼にてつくられる本発明による長さ70ミリのコイル状物を用いて。これらのコイル状物を反応器内に不規則的に高さ175センチに積み重ねる。

- (d) 上記の(b)型の邪魔板の間に配置された(c)型のコイル状物を用いることからなる混成系を用いて。

ガス状反応体の毎時の全流量80立方米（標準状態）についての滞留時間4秒を得るように、上記で述べたアンチモン-鉄触媒89リットルを導入する。これらの条件下においてこの混合物の線速度は31.4センチ/秒である。触媒の同伴速度は使用される粒子寸法について約70センチ/秒である。反応器に供給されるガス混合物は容積%で表わされた以下の割合の成分を含む： C_3H_6 ： NH_3 ： H_2O ：空気＝6：7：10：77。コイル状物の実質の容積は操作条件下の触媒の容積の3.5%を占める。

触媒床の温度は各場合につき450℃である。

以下の表は得られる成果に対して異つた充填物系により与えられる効果を示す：

表

試 験	アクリロニトリル効率	C_3H_6 転化率	生成量
(a) 充填物なしの床	40	60	51
(b) 邪魔板 7 枚	50	79	64
" 10 枚	53	80	68
" 16 枚	54	88	69
(c) コイル状物	60	93	76.5
(d) 邪魔板 5 枚とコイル状物	57	86	73

アクリロニトリル効率

$$= \frac{\text{得られるアクリロニトリルのモル数}}{\text{導入されるプロピレンのモル数}} \times 100$$

$$C_3H_6 \text{ 転化率} = \frac{\text{転化されるプロピレンのモル数}}{\text{導入されるプロピレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{生成量} = \frac{\text{触媒 1 リットルにつき毎時生成するアクリロニトリルのグラム数}}{\text{触媒 1 リットルにつき毎時生成するアクリロニトリルのグラム数}}$$

7

上記の表は、本発明に従つて用いられるコイル状物を用いる時(試験C)、コイル状物なしで(試験a)、邪魔板を用いて(試験b)あるいは邪魔板とコイル状物を組合わせて用いて(試験d)得られるよりも良い結果が得られる。

例 2

触媒の装入量を56.5リットル、毎時の全流量を90立方メートル(標準状態)(滞留時間2.26秒、線速度35.4センチ/秒)とし、コイル状物の実質部の容積を操作条件下の触媒の容積の5.6%とし、また C_3H_6 : NH_3 : H_2O :空気の容積%が6:7.5:10:76.5であるガス状混合物を用いた他の条件は例1におけるものとし、以下の結果を455℃で得た:

アクリロニトリル効率: 65%

C_3H_6 転化率: 95%

生成量: 146%

この例は、本発明に従う方法により、滞留時間をかなり減少することが可能であり、従つて生成量をかなり増加し、しかも効率と転化率とをより良くすることが可能になることを示す。

8

なお、本発明は次の実施態様を包含する。

- (1) コイル状物の容積が、操作条件下にある触媒によつて占められる容積の3ないし10%である特許請求の範囲第1項の方法。
- (2) 反応器を通るガス状成分の移動速度が、触媒の流動化された粒子の同伴速度の0.40ないし0.900倍である特許請求の範囲第1項の方法。
- (3) コイル状物の針金の太さが少くとも0.4ミリである特許請求の範囲第1項の方法。
- (4) コイル状物の一巻きが、流動化された触媒粒子の寸法の少くとも20倍である間隔だけ互いに離れている特許請求の範囲第1項の方法。
- (5) コイル状物の直径と長さとは、熱交換手段の壁を隔てる最低の間隔にわたつて少くとも二つのコイル状物を互いに接しておくことができるようなものである特許請求の範囲第1項の方法。
- (6) コイル状物の形状が、相互の絡み合いが無視可能であるようなものである上記第1項の方法。
- (7) コイル状物の一巻きの形が円、卵形あるいは多角形である特許請求の範囲第1項の方法。

昭 54 11. 27 発行

第 2 部門(I) 正 誤 表 (昭和54年 11 月 27 日発行)

特許公告 番号	分類	個 所	誤	正
昭 52 - 5477	15 A 9	第 1 欄 2 3 行	および	な
昭 54 - 5398	13(9) A 11	発明の名称 (目次とも)	ひる石生成物製造方法及び その製品	ひる石製品の製造方法
昭 54 - 8547	13(7) C 11	優先権主張	1974年11月2日米国 (US) 441103	1974年2月11日米国 (US) 441103
昭 54 - 17561	10 D 16	出願人名称 (一人目) (目次とも)	住友アルミニウム株式会社	住友アルミニウム製錬株式 会社
昭 54 - 17562	10 D 16	出願人名称 (一人目) (目次とも)	住友アルミニウム株式会社	住友アルミニウム製錬株式 会社
昭 54 - 17563	10 D 16	出願人名称 (一人目) (目次とも)	住友アルミニウム株式会社	住友アルミニウム製錬株式 会社
昭 54 - 17567	10 J 172	出願人名称 (目次とも)	クラシブル・スチール・カ ンパニー	クラシブル・スチール・カ ンパニー・オブ・アメリカ
昭 54 - 17567	10 J 172	出願人住所	アメリカ合衆国ペンシルバ ニア州ピッツバーグ22ゲ ートウェイ・センター4	アメリカ合衆国ペンシルバ ニア州ピッツバーグ22ゲ ートウェイ・センター4
昭 54 - 22433	13(9) G 9	出願日	昭 45 (1970) 6 月 20 日	昭 45 (1970) 6 月 19 日
昭 54 - 24703	12 B 106	発明者氏名 (二人目)	小幡光郎	小幡光義
昭 54 - 25505	12 A 62	発明の名称 (目次とも)	浮きで操作される感知器、 及び実質的に一定の腐食速 度を自動的に維持する方法	腐食速度を自動的に維持す る方法及び感知器
昭 54 - 28282	9 B 6	発明者氏名 (二人目)	津村久義	津村久美
昭 54 - 29461	12 C 223.2	出願人名称	アルメナ・スベンスカ・エ レクトリスカ・アクチーボ ラゲント	アセア・アクチーボラダ
昭 54 - 29996	13(7) C 33	発明者及び出願 人の欄 (目次とも)	発明者 出願人に同じ 出願人 ミカイル・ガブリ ロビッチ・スリン コ ソビエト連邦シベ リア・アカデムゴ ロドク・ノボシビ ルスク72オウリ ツァ・ペーボドス カゴ2	発明者 ミカイル・ガブリ ロビッチ・スリン コ 出願人 ミカイル・ガブリ ロビッチ・スリン コ ソビエト連邦シベ リア・アカデムゴ ロドク・ノボシビ ルスク72オウリ ツァ・ペーボドス カゴ2 同 ユーサーベ・ソジ エテ・アノニム ベルギー国サンギ ユレブリュッセル ショーセドシヤル ルロワ4